

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152673 B



(21) Patentansøgning nr.: 4145/74

(51) Int.Cl.⁴ C 07 D 213/85

(22) Indleveringsdag: 02 aug 1974

(41) Alm. tilgængelig: 16 maj 1975

(44) Fremlagt: 11 apr 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 nov 1973 US 415991 25 apr 1974 US 463882

(71) Ansøger: THE *LUMMUS COMPANY; 1515 Broad Street; Bloomfield; New Jersey 07003, US

(72) Opfinder: Abraham Perry *Gelbein; US, Benjamin J. *Luberoff; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af nicotinonitrit

(56) Fremdragne publikationer

DK pat. nr. 119160
DE off.g.skrift nr. 2314151
DE freml.skrift nr. 2008648
DE pat. nr. 1067435
US pat. nr. 2838558

DK 152673 B

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af nicotinonitril ved omsætning af en 3-(C₁-C₂)-alkylpyridin, som eventuelt kan være substitueret med en yderligere (C₁-C₂)-alkylgruppe, eller blandinger heraf med ammoniak i dampfase i nærværelse af en vanadiumpentoxid-katalysator, der er anbragt på en bærer.

Nicotinsyre er en af bestanddelene af vitamin B-komplekset og fremstilles almindeligvis ved oxidation af en tilsvarende, med lavere alkylgruppe(r) mono- eller disubstitueret alkylpyridin, f.eks. β -picolin eller 2,5-dimethylpyridin, med salpetersyre, svovlsyre, dichromat eller ved katalytisk oxidation med luft. Ved andre fremgangsmåder fremstilles amidet frem for syren, og amidet anvendes derefter som udgangsmateriale for vitamin B-beslægtede derivater og talrige andre forbindelser, der er anvendelige som lægemidler. Andre referencer beskriver fremstilling af nicotinonitril ved amnoxidation af en tilsvarende, med lavere alkylgruppe(r) mono- eller disubstitueret alkylpyridin, såsom β -picolin og 2-methyl-5-ethylpyridin, med oxygen under tilstedeværelse af forskellige katalysatorer.

Nicotinamid fremstilles sædvanligvis enten ved dehydratisering af nicotinsyre i nærvær af ammoniak eller ved partiel hydrolyse af nicotinonitril i svagt alkalisk eller vandig opløsning. I beskrivelsen til US patent nr. 2.904.552 beskrives f.eks. anvendelse af svagt alkaliske katalysatorer, navnlig magnesiumoxid og jordalkali-metalkarbonater til katalyse af denne partielle hydrolyse. Det nævnes, at store mængder alkali vil "reagere med den ækvivalente mængde nicotinamid under dannelse af et salt af nicotinsyre sammen med ammoniak", og at alkalimaterialet også katalyserer yderligere hydrolyse af amidet til carboxylsyrens ammoniumsalt. Dette angives at være uønskeligt, da det bevirker yderligere tab af amidproduktet.

Som følge af at nicotinsyre skal benyttes som en del af et vitamin B-kompleks, er det nødvendigt, at den er af ret høj renhed. Fremstilling af nicotinsyre ved direkte oxidation af alkylpyridiner resulterer i, at produktet indeholder oxidations-biprodukter eller nitrogenholdige forbindelser (når oxidationen gennemføres med salpetersyre), som alle skal fraskilles syren, inden den anvendes som ernæringstilskud. I kommercielle anlæg, der fremstiller nicotinsyre og/eller derivater heraf, er oprensningsdelen stor og bidrager med en stor andel til produktionsomkostningerne.

I beskrivelsen til DE patent nr. 1.067.435 (svarende til GB

patent nr. 777.746) beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af cyanopyridin ud fra picolin, ammoniak og molekylært oxygen, især luft, ved hvilken fremgangsmåde en katalysator bestående af vana-
diumoxid på en bærer af aktiveret aluminiumoxid kontaktes med
5 udgangsmaterialerne ved en reaktionstemperatur på 300-380°C, for-
trinsvis 325-350°C, til fremstilling af β -cyanopyridin, dvs. nico-
tinonitril. Denne fremgangsmåde til fremstilling af heteroaroma-
tiske eller heterocycliske nitril ud fra de tilsvarende alkylsub-
stituerede heterocycliske forbindelser må anses for, at være den
10 bedste af de hidtil kendte fremgangsmåder til fremstilling af
nicotinonitril med hensyn til udbytte og selektivitet.

Fra DE fremlæggeskrift nr. 2.008.648, eksempel 1 og 6 er
det kendt at fremstille de aromatiske nitriler terephthalonitril og
p-tolunitril ud fra p-xilen og ammoniak i nærvær eller fravær af
15 oxygen ved en temperatur på 430-460°C under anvendelse af en katalysator fremstillet ud fra 180 vægtdele pulverformig V_2O_5 og 270
vægtdele mikrokrySTALLINSK γ -aluminiumoxid med 97% Al_2O_3 , et pore-
volumen på 0,5 cm³/g, et overfladeareal på 200 m²/g og en gennem-
snitlig kornstørrelse på 50 μ m, som sammenblandes i et rotations-
20 blandeapparat og derefter opvarmes i en muffelovn til 695°C i 3
timer, hvorved V_2O_5 'et smeltes og indsuges i bærer materialet til
dannelse af en katalysator med et V_2O_5 -indhold på 40 vægtprocent.
Ved fravær af oxygen angives omdannelsesgraden til ovennævnte
aromatiske nitriler at ligge på fra 34 til 63 mol% og selektiviteten
25 at være 84-85 mol%. - Om mulighed for anvendelse af katalysatoren
til fremstilling af heteroaromatiske nitriler ud fra respektive,
alkylsubstituerede heteroaromatiske eller heterocycliske forbindel-
ser er der imidlertid intet anført i fremlæggeskriftet.

I DE offentliggørelsesskrift nr. 2.314.151 er der endvidere
30 beskrevet en fremgangsmåde til fremstilling af aromatiske nitriler
eller heterocycliske aromatiske nitriler ud fra de tilsvarende
methylsubstituerede forbindelser og i nærværelse af oxygen, ammoniak
og en specifikt angivet katalysator. Fremstillingen af de aromatiske
nitriler p-tolunitril, o-tolunitril og benzonitril ud fra de
35 tilsvarende methylsubstituerede benzener er specifikt illustreret i
eksemplerne 1, 2 og 3, og de opnåede udbytter og selektiviteter er
eksakt angivet i de pågældende eksempler, 66,7% og 77%, 57,8% og 89%
henholdsvis 52,6% og 94%. Om fremstilling af heteroaromatiske
nitriler ud fra 1-methyl-naphtalen-4-picolin, 3,5-lutidin, 2-

methyliothiophen og 3,5,6-trimethylquinolin er det i patentskriftet imidlertid kun anført, at de tilsvarende nitriler opnås i "godt udbytte", jvf. side 8, linie 2 f.n. til side 9, linie 3. En sådan skrivemåde plejer at være udtryk for, at de opnåede resultater ikke er videre fordelagtige, især når eksakte udbytte- og selektivitetsværdier ikke anføres som det er tilfældet i offentliggørelsesskriftet.

I beskrivelsen til DK patent nr. 119.160 beskrives tilsvarende en fremgangsmåde til fremstilling af benzoenitriler eller cyano-
10 pyridiner ud fra en ether af phenol henholdsvis en hydroxypyridin, der er substitueret med en alkylgruppe, som indeholder 1-4 carbonatomer. Fremgangsmåden udføres ved at udsætte den respektive udgangsforbindelse for indvirkningen af en blanding af oxygen og ammoniak ved en temperatur på mellem 300 og 600°C og i nærværelse af
15 en katalysator, der består af et eller flere oxider af metaller eller metalloider. I beskrivelsen er fremgangsmåden belyst ved fire eksempler, i hvilke der som katalysator benyttes vanadiumoxid eller en blanding af vanadium- og molybdænoxid på en bærer af aluminiumoxid. Eksempel 1, 2 og 4 i patentskriftet illustrerer fremstillingen
20 af p-methoxybenzoenitril ved omsætning af p-methoxytoluen ved en reaktionstemperatur på 395°C, 410°C henholdsvis 395°C (medens øvrige reaktionsbetingelser adskiller sig mere eller mindre væsentligt i forhold til hinanden i eksemplerne), og de opnåede udbytter af p-methoxybenzoenitril er anført som værende 70,5%, 62% henholdsvis
25 72% baseret på mængden af omsat p-methoxytoluen.

Eksempel 3 i DK patentskriftet illustrerer anvendelsen af fremgangsmåden til fremstilling af 4-ethoxy-2-cyanopyridin ud fra 4-ethoxy-2-methylpyridin under anvendelse af en temperatur på 380°C. I dette tilfælde, hvor der altså er tale om fremstilling af hetero-
30 aromatisk nitril, er udbyttet imidlertid anført til kun at andrage 25% baseret på mængden af omsat methylpyridin, jvf. patentskriftet side 6, linie 2-3. Det opnåede udbytte af det ønskede produkt i dette eksempel, hvor det altså drejer sig om fremstilling af en heteroaromatisk nitril, andrager således kun ca. 1/3 af de udbytter,
35 der opnås i eksemplerne 1, 2 og 4, hvor det drejer sig om fremstilling af en aromatisk nitril.

Det fremgår heraf, at det at en fremgangsmåde kan benyttes til fremstilling af både aromatiske såvel som heteroaromatiske nitriler ud fra de tilsvarende alkylsubstituerede forbindelser ikke også

indebærer, at de fordele, som opnås i det ene tilfælde, med hensyn til udbytte og selektivitet, også nødvendigvis opnås i det andet tilfælde, snarere tværtimod.

På baggrund heraf må det anses for særdeles overraskende, at
5 det med fremgangsmåden ifølge nærværende opfindelse har vist sig muligt at opnå et særdeles godt udbytte af nicotinonitril nemlig ifølge efterfølgende eksempel 6, et udbytte og selektivitet på op til 89,7% af det ønskede nicotinonitril, hvilket repræsenterer en væsentlig forøgelse af selektivitet og udbytte i forhold til det,
10 der har været opnåeligt med de hidtil kendte fremgangsmåder til fremstilling af nicotinonitril.

Dertil kommer de yderligere væsentlige fordele, som opnås med fremgangsmåden ifølge opfindelsen i forhold til de fremgangsmåder, der under anvendelse af vanadiumkatalysatorer, hidtil har været
15 benyttet til fremstilling af heterocycliske nitriler. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er således langt sikrere end den typiske ammoniumoxidaionsfremgangsmåde p.g.a., at molekylært oxygen ikke forekommer i reaktoren, hvilket eliminerer risikoen for eksplosion. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen opererer også med en højere
20 koncentration af organisk materiale i reaktoren. Ifølge den kendte teknik kan der i fødestrømmen kun benyttes en picolinkoncentration på ca. 1,6 volumen%, medens der ifølge nærværende opfindelse kan benyttes en koncentration på 15 volumen% af udgangsmaterialet. I tilgift er produktudvindingen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen
25 langt simplere på grund af, at produktkoncentrationen i det fra reaktoren afgivne produkt er højere, og mængden af ikke kondenserbart materiale er lavere i forhold til den kendte teknik. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen frembyder derfor også i forhold til de fremgangsmåder, der hidtil har været benyttet til fremstilling af
30 heteroaromatiske nitriler, endog væsentlige fordele, og tilvejebringer bl.a. en fremgangsmåde, der kan benyttes kommercielt, i stor målestok, under stor sikkerhed og med højt udbytte.

Formålet med den foreliggende opfindelse er derfor at tilvejebringe en forbedret fremgangsmåde til fremstilling af nicotinonitril
35 i forholdsvis ren form.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af nicotinonitril ved omsætning af en 3-(C₁-C₂)-alkylpyridin, som eventuelt kan være substitueret med en yderligere (C₁-C₂)-alkylgruppe, eller blandinger heraf med ammoniak i dampfase i nærværelse

af en vanadiumpentoxid-katalysator, der er anbragt på en bærer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der anvendes en vanadiumpentoxidkatalysator, som er understøttet på en porøs bærer af siliciumoxid-aluminiumoxid eller γ -aluminiumoxid, og i hvilken vægtforholdet mellem vanadiumpentoxidet og bæreren ligger i området fra 0,3:1 til 3:1, og vanadiumpentoxidet i alt væsentligt befinder sig helt inde i bærerens porer, hvilken bærer har et overfladeareal større end $50 \text{ m}^2/\text{g}$ og en porøsitet større end $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, og at omsætningen gennemføres i alt væsentligt i fravær af molekylært oxygen ved en temperatur på $300\text{-}500^\circ\text{C}$.

Egnede fødningsformer omfatter pyridiner med methyl- og/eller ethylsubstituent, såsom 3-picolin, 2,3- og 2,5-dimethylpyridiner, 3-ethylpyridin og 2-methyl-5-ethylpyridin.

Nedenstående vil opfindelsen blive beskrevet i forbindelse med fremstilling af nicotinonitril ud fra 2,3-dimethylpyridin. Som tidligere nævnt, og som det blandt andet vil blive påvist i nedenstående eksempler, er opfindelsen imidlertid også anvendelig til fremstilling af nicotinonitril ud fra fødningsformer indeholdende β -picolin, 2-methyl-5-ethylpyridin og blandinger af to eller flere af disse forbindelser.

Fødningsformen (f.eks. 2,3-dimethylpyridin) kontaktes med ammoniak i dampfase i nærvær af det understøttede vanadiumpentoxid og stort set i fravær af frit oxygen ved temperaturer mellem 300°C og 500°C , fortrinsvis mellem 370°C og 455°C . Den understøttede vanadiumpentoxidkatalysator tilfører også oxygen til reaktionen og reduceres selv under processen. Den fremstilles ifølge den i beskrivelsen til US patent nr. 3.963.645 beskrevne fremgangsmåde. I korthed omfatter fremgangsmåden smeltning af vanadiumpentoxid på en porøs gamma-aluminiumoxid eller siliciumoxid-aluminiumbærer med et overfladeareal på mere end $50 \text{ m}^2/\text{g}$ og en porøsitet større end $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, således at vanadiumpentoxidet stort set helt forefindes i bærerens porer, og katalysatoren har et vægtforhold mellem vanadiumpentoxid og bærer på fra 0,3:1 til 3:1.

Reaktionen gennemføres fortrinsvis i et fluidiseret katalysatorlag. Katalysatoren fjernes fra reaktoren, fremmed materiale fjernes, den bringes i kontakt med en gas indeholdende frit oxygen, såsom luft, i en adskilt beholder og recirkuleres derefter til nitrilproduktionszonen.

Det ønskede nitril kan udvindes af de gasformige

reaktionsprodukter ved bratkøling og efterfølgende udvindingstrin, såsom destillation. Nitrilproduktet kan anvendes i sig selv eller kan føres til et efterfølgende trin, hvor det underkastes videre behandling, såsom omdannelse til den tilsvarende pyridincarboxylsyre eller amidet heraf.

Nitrilproduktionstrinnet kan også bevirke dannelse af mellemprodukter ved reaktionen, f.eks. methylcyanopyridiner eller β -picolin (hidrørende fra demetylering af 2,3-dimethylpyridin). Sådanne produkter kan indvindes og recirkuleres til nitrilproduktionsreaktoren for at omdannes til nicotinonitril.

Nedenstående eksempler vil belyse opfindelsen yderligere.

På tegningen er vist et alment strømskema for udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af nicotinonitril ud fra en 3-(C_1 - C_2)-alkylpyridin, som eventuelt kan være substitueret med en yderligere (C_1 - C_2)-alkylgruppe, (f.eks. 2,3-dimethylpyridin), eller blandinger heraf.

Som vist på tegningen, indføres en alkylpyridin, såsom 2,3-dimethylpyridin, i systemet gennem røret 1. Til føddningen i røret 1 tilføres en recirkulationsstrøm fra røret 3 frembragt af kilder, som er nærmere angivet nedenfor. Ammoniak tilføres gennem rørene 5 og 7, og den totale strøm indføres gennem røret 9 i ammonolysereaktoren 20, som indeholder en vanadiumpentoxid sammensmeltet katalysator, der er fremstillet som beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 3.963.645. Brugt katalysator fjernes fra reaktoren gennem røret 11, og flygtigt stof strippes i katalysatorstripperen 22 ved hjælp af damp tilført gennem røret 13. Den strippede katalysator fjernes derefter fra katalysatorstripperen 22 ad røret 17, hvorfra det ved hjælp af en strøm af opvarmet luft fra røret 15 overføres til regenereringsbeholderen 24, hvori katalysatoren reoxideres. Katalysatoren returneres derefter til reaktoren 20 gennem røret 19.

Gasformige reaktionsprodukter fjernes gennem røret 21 og indføres sammen med flygtigt materiale (som er fjernet gennem røret 23) fra stripperen 22 i køletårnet 30, hvori de bratkøles med en strøm af kølevæske, (som angivet nedenfor), der indføres gennem røret 35. De kølede produkter fjernes fra bunden af køletårnet 30 gennem røret 31 og føres til separatoren 32, hvori et organisk lag og et vandigt lag udskilles. Det vandige lag, der indeholder ammoniak, carbondioxid og andre reaktionsprodukter, føres i røret 33 til ekstraktoren 42, hvori tilbageværende mængder reaktionsprodukter

fjernes ved modstrømsekstraktion med en strøm af i alt væsentligt samme sammensætning som kølevæsken. En vandig strøm, bestående primært af stripningsdamp anvendt i beholderen 22 og vand dannet ved ammonolysereaktionen, indføres sammen med topproduktet fra køletårnet gennem røret 37 til en rensningssektion, der alment betegnes 34. Fra rensningssektionen fremkommer blandt andet en affalds- eller rensningsstrøm 39 og en strøm, som i alt væsentligt indeholder ammoniak, der kan recirkuleres til fødningsrøret 7. Et gasformigt topprodukt 40 vil også blive dannet. Denne strøm kan, hvis det viser sig, at den ikke indeholder forurenede stoffer, udtømmes i atmosfæren. Hvis den imidlertid viser sig at indeholde cyanbrinte kan udskilning ikke ske direkte, og det er da mest fordelagtigt, at topproduktet 40 blandes med luft i røret 15, således at cyanbrinten ødelægges ved forbrænding i regeneratoren 24.

Det organiske lag fra separatoren 32 fjernes gennem røret 41 og indføres sammen med ekstrakten fra røret 44 i en destillationssektion generelt betegnet 50, som kan bestå af én eller flere destillationskolonner og dermed forbundet apparatur. Der udvindes tre destillationsprodukter. En let fraktion, i hovedsagen indeholdende β -picolin og uomsat 2,3-dimethylpyridin, kan recirkuleres til ammonolysereaktoren 20 via rørene 51 og 3. En residualfraktion, som i hovedsagen indeholder methylcyanopyridiner, kan også recirkuleres til ammonolysereaktoren via rørene 53 og 3. Destillationen kan gennemføres således, at en mellemfraktion praktisk taget indeholder rent nicotinonitril. I en foretrukken udførelsesform omfatter destillationssektionen 50 to enheder, en let organisk destillationsenhed og et nicotinonitril-destillationsapparat. Den lette organiske enhed tjener til at skille β -picolin, 2,3-dimethylpyridin og små mængder pyridin fra nicotinonitril og methylcyanopyridiner. En anden enhed, der fortrinsvis arbejder under vacuum, tjener til at skille i det væsentlige rent nicotinonitril fra methylcyanopyridiner, som kan recirkuleres til reaktoren 20.

Kølevæske udvindes også fra denne destillationssektion, og recirkuleres gennem røret 35 til køletårnet 30. Supplerende kølevæske kan indføres gennem røret 43. En del af væsken i røret 35 fjernes i røret 45 til anvendelse i ekstraktoren 42.

Nicotinonitrilet fjernes fra destillationssektionen gennem ledning 55 og indføres i en efterfølgende hydrolysesektion, hvor det omdannes til nicotinsyre, hvilket dog ikke er en del af den

foreliggende opfindelse.

Den kølevæske, der anvendes i køletårnet 30 og ekstraktoren 42, er et egnet organisk opløsningsmiddel med et kogepunkt under pyridins og inert i forhold til reaktanterne og produkterne. Særligt egnede er toluen og benzen. Alternativt kan en del af det vandige lag fra separatoren 32, der passerer gennem røret 33, deles og recirkuleres til anvendelse som kølevæske. I praksis vil denne strøm omfatte en fortyndet vandig opløsning af ammoniumcarbonat plus en lille mængde opløste organiske stoffer. I så tilfælde er ekstraktoren 42 ikke nødvendig, da denne resterende del af det vandige lag mest hensigtsmæssigt behandles i rensningssektionen 34, og en recirkulationsstrøm af organiske stoffer omfattende uomsat fødnings plus biprodukter vil blive genvundet og recirkuleret til reaktoren gennem røret 3.

Nedenstående eksempler vil belyse opfindelsen nærmere.

Eksempel 1-3

En gasformig blanding som angivet i nedenstående tabel I førtes gennem en reaktor med et fluidiseret lag indeholdende 300 g af en katalysator fremkommet ved sammensmeltning og indeholdende 40 vægtprocent vanadiumpentoxid på en bærer af siliciumoxid-aluminiumoxid. Katalysatoren recirkuleredes kontinuerligt mellem reaktoren, stripperen og regeneratoren med en cirkulationshastighed på ca. 100 g/min. Katalysatoren blev fremstillet ved mekanisk at blande vanadiumpentoxid med et kommercielt tilgængeligt siliciumoxid-aluminiumoxid-produkt (en væskekrakningskatalysator, 87% SiO_2 , 13% Al_2O_3 , med et porevolumen på $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$, et overfladeareal på $200 \text{ m}^2/\text{g}$ og en middelpartikelstørrelse på $60 \mu\text{m}$, der forhandles under handelsbetegnelsen AEROCAT). Blandingen behandledes i 5 timer ved 700°C , i løbet af hvilket tidsrum vanadiumpentoxidet smeltede og blev trukket ind i bærerens porer. Reaktionstrykket blev holdt på 1 atm., temperatur og andre betingelser var som angivet i tabel I. Reaktionsprodukterne køledes i to trin med toluen ved ca. 25°C , og ammoniakken opsamledes derefter i en syrefælde. Mellemprodukter og uomsat fødnings recirkuleredes til reaktoren som vist, se tabel I.

Tabel I

Katalysator
 Aerocat (American Cyanamid) som bærer
 Vægtprocent V_2O_5 : 40
 Cirkulationshastighed g/min.:
 100 (omtrentligt)

Eksempel nr.	1	2	3
<u>Driftsbetingelser</u>			
Temperatur, °C			
Reaktor	441	413	427
Katalysatorstripper	454	413	427
Katalysatorregenerator	471	488	488
Sammensætning af reaktorfødnings, molprocent (a)			
2,3-Tetidin	4,54	7,5	6,3
β -picolin	0,527	-	-
Methylcyanopyridin	0,404	-	-
Pyridin	0,012	-	-
Nicotinonitril	0,020	-	-
Ammoniak	51,5	20,5	21,9
Nitrogen	43,0	72,0	-
Argon	-	-	71,8
Organisk fødnings (total), g/mol	9,92	1,94	3,08
Kørselstid, timer -1 (b)	14,5	2,0	4,0
Rumhastighed, timer			
Vaskerumhastighed pr. time	0,19	0,22	0,18
Gasrumhastighed pr. time	559	580	548

Materialbalance for organiske stoffer

Material balance for organic matter		Endring		Ind		Ud	
	Ind						
2,3-lutidin, g/mol	8,18		8,00		1,94		0,266
Nicotinonitril	0,037		3,20				0,426
Pyridin	0,021		0,037				0,059
β -picolin	0,950		1,30				0,560
Methylcyanopyridin	0,729		0,85				0,232
Carbonoxider (lutidinækv.)	-						0,227
Hydrogencyanid	-						spor
	9,92				1,94		1,77
							3,08

Materialbalance, molprocent	1	2	3
Lutidinomdannelse (c)	83,7	91,2	90,3
Selektivitet (c)	97,8	85,0	93,6
Nicotinonitril + recirkulation			
Pyridin	83,9	81,0	82,8
Carbonoxider	0,6	3,9	3,0
Ammoniakforbrænding (d)	15,5	15,1	14,2
Rum-tid udbytte	-	-	mindre end 0,5
kg nico/kg kat-time (e)	0,10 (f)	0,085	0,087

- (a) Stripperfødning er enten nitrogen eller argon. Regeneratorfødning er luft.
- (b) Baseret på et reaktorkatalysatorvolumen på 500 cm³.
- (c) Normaliserede værdier.
- 5 (d) Procent af tilført ammoniak.
- (e) $\frac{\text{mol nico} + \text{mol recirkulation}}{2} \cdot 104$
(500) (kørselsvarighed)
- (f) Baseret på 300 g katalysator.

10 Eksempel 4

En fødnings omfattende 2-methyl-5-ethylpyridin blev kontaktet i et tilsvarende apparat og med samme katalysator (300 g) som i eksemplerne 1-3. Reaktortemperatur og katalysatorstrippertemperatur var 432°C; katalysatorregeneratoren blev drevet ved 488°C. Gascirkulationshastigheden var omkring 100 g/min. Resultaterne og drifts-
15 betingelserne er anført i tabel II.

Tabel II

Sammensætning af reaktorfødnings, mol%

20	Methylethylpyridin	4,0
	Lette produkter	0,24
	Tunge produkter	0,06
	NH ₃	27,3
	N ₂	68,4
25	Organisk fødnings (total), gmol	3,73
	Kørselsvarighed, timer	8,8
	Rumhastighed, timer ⁻¹ (a)	
	Vaskerumhastighed pr. time	0,12
	Gasrumhastighed pr. time	439

30

Materialebalance for

	<u>Ind</u>	<u>Ud</u>	<u>Målt ændring</u>
<u>organiske stoffer</u>			
Methylpyridin, gmol	3,47	0,198	3,27
Nicotinonitril	-	2,10	2,10
35 Pyridin	-	0,103	0,103
Lette produkter	0,208	0,289	0,081
Tunge produkter	0,049	0,148	0,099
Carbonoxider	-	0,590	
	3,73	3,43	

	<u>Forbindelse</u>	<u>Produktsammen- sætning, mol%</u>	<u>Nettoudbytte, mol% (baseret på 2,3- dimethylpyridin)</u>
5	Pyridin	1,1	0,4
	β -Picolin	28,6	4,5
	2,3-dimethylpyridin	6,9	-
	Nicotinonitril	46,1	52,0
	Methylcyanopyridin	17,4	18,1
10	Carbondioxid	-	25,0

Eksempel 6

Yderligere forsøgsresultater opnået ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen i sammenligning med fremgangsmåden ifølge GB patentskrift nr. 777.746, jvf. omtalen heraf side 2.

To kontinuerlige forsøg blev udført under anvendelse af et reaktorsystem med cirkulerende fluidiseret katalysatorleje, idet der blev benyttet en reaktortemperatur på 410°C, en reoxidationstemperatur på 510°C, en reaktorfødestrøm indeholdende 15 volumen% β -picolin, 76 volumen% NH_3 og 9 volumen% N_2 . Reoxidationsfødestrømmen bestod af luft, gaskontaktiden i reaktoren var 6 sekunder, og katalysatorcirkulationsforholdet var 9,2 g katalysator/cm³ tilført β -picolin henholdsvis 12,5 g katalysator/cm³ tilført β -picolin. De opnåede resultater var som følger:

	<u>Ifølge opfindelsen</u>		<u>Ifølge GB 777.746</u>
25			
	Katalysatorcirkulationsforhold, g/cm ³	9,2 12,5	-
	Omdannelse, mol%	30,0 47,4	-
30	Selektivitet, mol%		
	Nicotinonitril	89,7 85,9	82,0
	Pyridin	0,7 3,1	-
	Carbonoxider	9,6 11,0	-
	Volumen% tilført β -picolin	15,0 15,0	1,6

35

De opnåede resultater er således langt bedre end det, der opnås med den hidtil bedste, kendte fremgangsmåde til fremstilling af nicotinonitril.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af nicotinonitril ved omsætning af en 3-(C₁-C₂)-alkylpyridin, som eventuelt kan være substitueret med en yderligere (C₁-C₂)-alkylgruppe, eller blandinger heraf med ammoniak i dampfase i nærværelse af en vanadiumpentoxid-katalysator, der er anbragt på en bærer, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en vanadiumpentoxid-katalysator, som er understøttet på en porøs bærer af siliciumoxid-aluminiumoxid eller γ -aluminiumoxid, og i hvilken vægtforholdet gennem vanadiumpentoxidet og bæreren ligger i området fra 0,3:1 til 3:1, og vanadiumpentoxidet i alt væsentligt befinder sig helt inde i bærerens porer, hvilken bærer har et overfladeareal større end 50 m²/g og en porøsitet større end 0,4 cm³/g, og at omsætningen gennemføres i alt væsentligt i fravær af molekylært oxygen ved en temperatur på 300-500°C.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen gennemføres ved en temperatur på 370-455°C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere omfatter udtagning af det understøttede vanadiumpentoxid fra nitrilproduktionszonen og indføring af det understøttede vanadiumpentoxid i en regenereringszone, hvor vanadiumpentoxidet for at regenereres kontaktes med molekylært oxygen, og at det regenererede understøttede vanadiumpentoxid recirkuleres til nitrilproduktionszonen.

